

## <資料>銅転炉スラグの脱銅に関連する二三の実験

著者	亀田 満雄, 矢沢 彬
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	19
号	1
ページ	79-90
発行年	1963-10-28
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32444">http://hdl.handle.net/10097/32444</a>

# 銅転炉スラグの脱銅に関連する二三の実験

亀田 満雄\* 矢沢 彬\*\*

## 1. 緒 言

銅の鉱石は銅-鉄-硫黄系の硫化鉱が大部分であり，したがって銅製錬は概括的にみると，この鉱石を空気で酸化し，鉄をスラグへ，硫黄をガスへ除去して，銅の濃縮をはかる過程となっている．ところで硫黄は近年かなりよく硫酸に利用されてきたが，銅鉱中の鉄を製鉄原料に役立てようという試みは，スラグが銅，硫黄などの有害元素を多く含み，珪酸も多く，鉄は含量が比較的低い上に難還元性の形で存在する，などの理由により未だ一般に利用されるには到っていない．とくにスラグの中でも転炉スラグは鉄を 50% 前後含み，珪酸も 20% あるいはそれ以下で，鉄原料としての条件はそれほど悪くないが，銅の含有量が多く 2～6% におよぶ．この処理は通常銅の回収を目的としてマット熔錬炉へ返すのが普通であるが，その大部分はただスラグとなつて排出し，炉の能力を無駄に減らしているだけでなく，転炉スラグが多量のマグネタイトを含むため，これがマット熔錬炉でトラブルをひき起す原因になる．したがって銅熔錬の立場としては転炉スラグの繰返しを断ち切り，その中の非鉄有価金属を回収すると同時に，残渣を製鉄原料に売却できれば一挙両得といえよう．

一般に硫酸滓に対し考えられた脱銅方法は，ほとんど全部スラグに対して試用してみることができるので，スラグの脱銅には非常に多くの方法が考えられるが，主要なものをまとめて分類すれば次のようになる．

- a) 熔融状態における脱銅法
- b) 選 鉱 法
- c) 直接浸出法
- d) 焙焼—浸出法
- e) 塩化揮発法

転炉スラグには一般に亜鉛もかなり含まれるので，脱亜鉛まで考えればこの他にフューミング法も入れねばならないが，以下脱銅を中心として考えてゆく．

著者らは従来マット—スラグ間の相互溶解の問題を追究してきた関係上，スラグ中の銅の低下という問題に関心があり，転炉スラグや硫酸滓の脱銅に関連し比較的实际的な実験をいくつか行なつてきた．種々の方法を検討した反面，なかには実験が不十分で予備実験の範囲を出ないものもあるが，以下著者らの得た結果を中心として，転炉スラグを脱銅し製鉄原料とする問題について考えてみることにする．

## 2. 転炉スラグ中における銅の存在状態について

スラグの脱銅をはかるには，まずスラグ中の銅の存在状態を知らねばならないが，これについては既に著者らも別の報告<sup>1),2)</sup>で論じている．ここでは転炉スラグにつき以下の記述に必要なこ

\* 東北大学工学部金属工学科

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所（元東北大学工学部金属工学科）

1) 亀田満雄，矢沢 彬：日鉱，70 (1954)，519；Yazawa, A. and M. Kameda: Tech. Rep. Tôhoku Univ. 19, 1, (1954)．

2) 矢沢 彬：日鉱，76 (1960)，559，

とを簡単にまとめておく。

転炉スラグは数パーセントの銅を含むが、その大部分は硫化銅形態のもので、またその多くの部分は機械的に懸垂したマット粒子と考えられる。そのほか末期のスラグには量的には多くないとしても酸化銅の存在も熱力学的に可能性を増すものであり、また金属銅の混在することもある。熔融スラグ中に均一相として溶け込んでいる銅量は、はつきりした値を示すことはできないが、マット熔錬炉のスラグより多いことは確実で、0.5% 前後から1%以下程度ではなかろうかと想像される。もちろんこの溶解硫化銅もスラグの凝固冷却に際しては析出してくる可能性がある。スラグ中の銅には懸垂によるものと溶解によるものの二種類があるという認識は、後述するように脱銅法によつては非常に重要なことになる。

スラグの含銅量は懸垂にもとづくものはもちろん不定であるが、溶解量は平衡論的なものであるから条件により定まるわけで、これについては著者らが既に報告<sup>1),2)</sup>した。一般にスラグ中の含銅量は種々の因子で異なるもので、その影響を第1表にまとめて示したが、多くの場合一つの因

第1表 熔錬スラグの含銅量に及ぼす各因子の影響

含銅種別	温度上昇	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MgO	Na <sub>2</sub> O
溶解損失	+	-	+	?	-	-	不変	?	+
懸垂損失	-	+	-	+	-	+	+	+	-

各因子が増したとき含銅の増す場合を+、減ずる場合を一であらわす。

子が懸垂による銅量と溶解による銅量に対し逆の方向に働くので、結果は甚だ複雑になる。もちろん実際的にはスラグの量も問題になり、スラグ含銅の低下には各因子について適当なかねあいがある。

以下述べる含銅スラグの脱銅処理では、もちろん原料になる転炉スラグの銅量が低い方が、最終処理スラグの残留銅量も少なくなると思われるが、実際操業上あまり自由には各因子を動かさないのが実情であろう。

### 3. 熔融状態における脱銅

炉から出たままの熔融状態で十分に脱銅することができれば、さらに続けて製鉄を行なえる可能性もあり、熱的にも甚だ経済となるので、まず第一に熔融スラグの脱銅を考えるのが順序と思われる。熔融スラグの脱銅は現場的には錬鋳炉として従来しばしば実際に操業されてきたが、製鉄原料とするに十分なほど(少なくとも0.2%Cu)に脱銅することは困難で、とくに含銅量の高い転炉スラグを処理する場合には、0.5% Cu 以下にすることすら困難なのが一般であつたと思われる。

転炉スラグはほとんどマグネタイト飽和の流動性の悪いものであつて、単に熔融状態に保持しただけでは懸垂している銅の沈定分離すら望めない。マグネタイトを還元し、流れのよいスラグにしてやるのが是非必要になり、したがって還元剤とか適当な熔剤を添加することが有効なはずである。熔融状態における転炉スラグの脱銅については、著者らも予察実験程度の熔解実験を行なつてみたので、その結果を以下簡単に記す。

実験はまず添加剤なしで転炉スラグを高温に保持することから始めた。実験室ではルツボとして適当なものが得られないが、内径10~20mmのアルミナ、不透明石英、鉄の3種のルツボを用い、熔解スラグ量は5~10gで、これを窒素気流中に一定時間保持熔融した。まず1,200°Cに

1 hr 保持したのち急冷し，得たスラグを分析した結果を第2表に示す．このほかにも2種類の転炉スラグについて実験を行

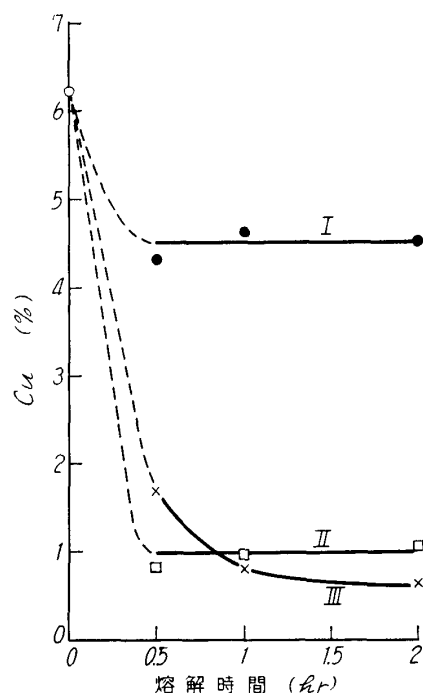
なつたが，アルミナルツボによるときはいずれも非常に結果が悪く，懸垂状態の銅もあまり沈下しないことを示す．石英ルツボのものは最初の原料スラグの含銅量にかかわらずほぼ1%まで低下した．スラグの珪酸が増すほどマ

第2表 1,200°C に 1 hr 保持した場合のスラグ組成変化

使用ルツボ	組 成 (%)			
	Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	S
原 料	6.23	46.0	16.5	2.02
アルミナ	4.64	45.2	15.9	1.16
石英	0.95	40.1	32.5	0.46
鉄	0.80	55.1	16.7	1.01

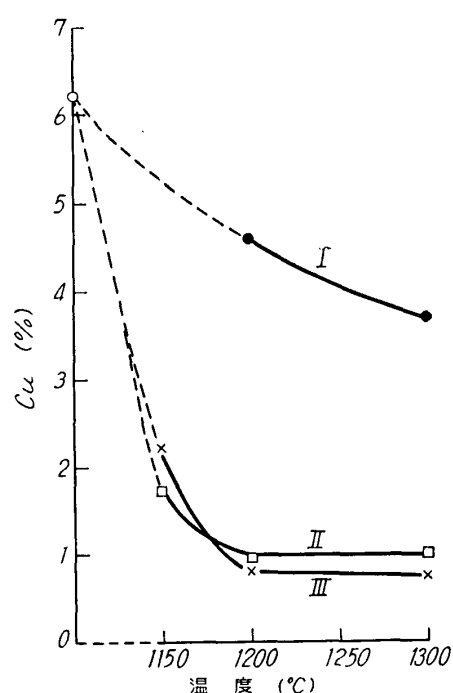
トスラグの相互溶解度は減じ，スラグに溶ける銅の減少することは以前に著者らが報告した通りであるが，この結果でみるとアルミナルツボより石英ルツボの方が懸垂硫化物の沈下にも有効ようである．ただし熔解後のスラグに珪酸が著しく増し，それに応じて鉄の下がるのは止むを得ない．鉄ルツボはその点スラグ中の鉄を増す方向で，含銅量もかなり下つている． $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$  の反応でマグネタイトの還元役立ち，また  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe} = 2\text{Cu} + \text{FeS}$  でスラグが低品位マットと平衡した条件になるなど，懸垂銅，溶解銅両者の低下に役立っているものと思われる．

同様な実験で時間および温度を変えた場合の含銅量変化を第1，2図に示す．アルミナ，石英



第1図 スラグ中の含銅量に及ぼす熔解時間の影響 (1,200°C)

I アルミナルツボ II 石英ルツボ  
III 鉄ルツボ



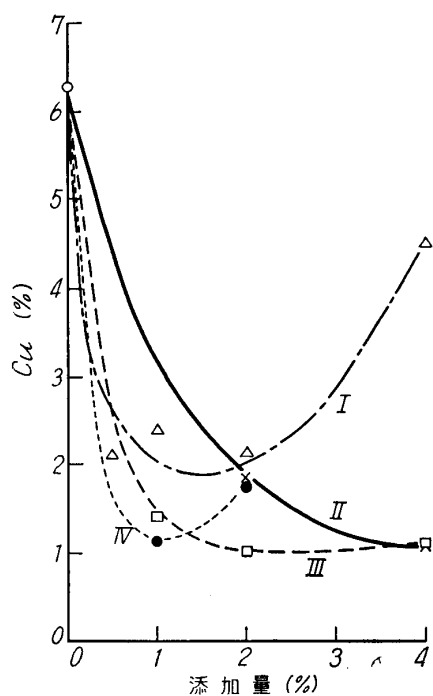
第2図 スラグ中の含銅量に及ぼす熔解温度の影響

I アルミナルツボ II 石英ルツボ  
III 鉄ルツボ

ルツボを使用した場合は大して変化はないが，鉄ルツボの場合は時間が長いほど効果が大きい．

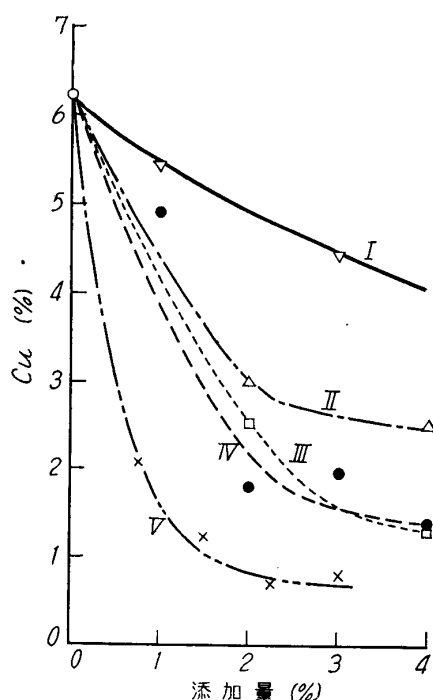
以上の実験からわかるように，ルツボとしては鉄ルツボはそれ自体が還元作用をもち，石英ルツボはスラグ組成を大きく変えてしまうので，比較的スラグ組成の変化が少なく，還元作用もなく，高温に保持しただけでは脱銅もあまり進まないところのアルミナルツボを用い，以下各種添

加剤の影響をしらべた。添加剤としては酸性熔剤、塩基性熔剤、硫化物、還元剤など15種類を粉末の形で粉碎スラグ10g に対し2～10%以下の範囲で添加し、団鉱後ルツボに入れ、1,200°Cに1hr 熔解した。主要な結果につき、横軸に添加量、縦軸にスラグに残った銅量をとって図示すると第3, 4図のようになる。それぞれある程度の効果が認められ、なかには炭酸ソーダやフェ



第3図 スラグ中の含銅量に及ぼす熔剤添加の影響

I CaO      II SiO<sub>2</sub>  
III P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>    IV Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



第4図 スラグ中の含銅量に及ぼす硫化物および還元剤添加の影響

I CaC<sub>2</sub>      II FeS<sub>2</sub>      III Na<sub>2</sub>S  
IV Ca-Si    V Fe-Si

ロシリコンのように1～2%の添加量で相当よく含銅を低下させているものもあるが、それにしてもこの際の最低銅量は1%前後で、とても製鉄原料に満足なほどには落し得なかつた。

このような実験条件では融体下部に白鉄ないしそれに近い銅品位のマットが沈んでくる。一例として70.5% Cu, 7.6% Fe, 21.5% Sのようなマットを得ている。したがってスラグはこのようなマットと平衡したことになり、たとえマグネタイトを還元しスラグの流れをよくして懸垂銅をすつかりおとし得たとしても、相当量の溶解銅が残ることは免れない。溶解銅を減らすためには珪酸や硫化物の添加が有効なはずであるが、これは製鉄原料とする上からは好ましくない。一部の酸化鉄を金属鉄にまで還元し硫化銅と反応させても溶解銅は減少するわけで、これは鉄ルツボで熔解した場合と同様である。

上記第3, 4図はアルミナルツボで一種類の添加剤を加え1hr だけ熔解した結果であるが、上の考えにもとずき適当に添加剤を組み合わせ熔解時間も長くすれば、さらに含銅量を低くすることができると思われる。

熔融転炉スラグの脱銅に関する現場試験については、鶴本, 臼井<sup>3)</sup>が報告しているが、炭素質ライニングのジロー式炉を用い、20kg または 200kg のスラグを処理し最低0.2～0.3% Cu のスラ

3) 鶴本多門, 臼井宗郎: 日本金属学会春期大会講演会 (1962).

グを得たという。しかし転炉スラグの銅量をこの方法でこの程度までおとすのは、電力費その他経済的に大変なことと思われる。また転炉スラグではないが Udy 法で銅スラグを処理脱銅し、製鉄原料とする試験操業も発表されている<sup>4)</sup>。

以上のように転炉スラグを原料とするとき熔融状態のままでは含銅量を 0.5% 以下に下げるのはあまり簡単でないと思われる。しかしもし鑄物鉄とか耐蝕用鉄鋼原料として、つくるべき鉄に 1% 前後の銅が許されるなら、このような熔融状態での脱銅は最も簡単で効率のよい方法といえよう。

#### 4. 選 鉱 法

熔融状態でのスラグの脱銅が不十分となると、どうしても一旦凝固したものを粉砕して始末することになる。スラグ中の銅は前記のように大部分硫化銅であるから、当然選鉱法が考えられ、かなり以前から浮選試験は行なわれており、また実際工業的にも現在日立、直島、佐賀関で転炉スラグの脱銅処理を行なっており、しばらく前尾去沢で熔鉱炉スラグに適用した。選鉱そのものについては著者らはまったく専門外であるが、浮かせるためにはとにかく含銅硫化物が破碎により単体分離している必要がある。そのためには磨鉱を丁寧にやることももちろん効果的であるが、それ以前にスラグの凝固冷却に際しての硫化物粒子の析出発達の状態を追究し、それに応じた処理をすることが必要と思われる。尾去沢では回収率が 25% 程度に止まったようであるが<sup>5)</sup>、これは後述するように熔鉱炉スラグを、しかも水砕の形で用いたのが原因と思われる。選鉱成績をあげるためには硫化物粒子をなるべく大きな形に析出させることが重要な条件と思われるので、これに関連して二三の実験を行なつたが、これは同時に次のアンモニア浸出の場合にも関係するので、先に直接浸出について述べることにする。

なお転炉スラグには前記のように酸化銅形態の銅も存在しうる場合があるが、これは浮選にかからぬことも一応注意しておく必要があろう。

#### 5. 直 接 浸 出 法

硫酸焼鉱の場合は脱銅の最も簡単な方法として稀硫酸による浸出が行なわれているが、スラグ中の銅は大部分硫化物であるからこの方法は適用できない。直接浸出にはアンモニアの方がはるかに効果的である。森岡、沢田<sup>6)</sup>の実験によれば一例としてオートクレーブを用い、アンモニア 5 mol/l、硫安 100g/l の液 1 l で、200g のスラグを酸素圧 3 kg/cm<sup>2</sup> の下に 100°C で 1 hr 浸出したところ、-200mesh のスラグでは残留銅量が 0.20 ~ 0.25%、硫黄が約 0.2%、-325 mesh のスラグでは 0.17% Cu という結果を得た。このような条件は硫化銅精鉱を酸素加圧下でアンモニア浸出する場合にくらべればずっと簡単のように思われる。なおこの際亜鉛はほとんど浸出されず、スラグ中の亜鉛は珪酸塩、フェライトなどの形になつていることを暗示している。

アンモニアという高い溶媒とオートクレーブを用いる点で、この方法も工業化は難しいが、銅、硫黄が相当よく低下し、一方亜鉛はそのまま残るので、アンモニア回収が完全にゆくなら、亜鉛含有の多いスラグをフェーミングしながら製鉄する場合の前処理として興味ある処理法といえる。

4) Fitzgerald, E. J. : J. Metals, **13** (1961), 135.

5) 井原敏之 : 日鉱, **72** (1956), 687.

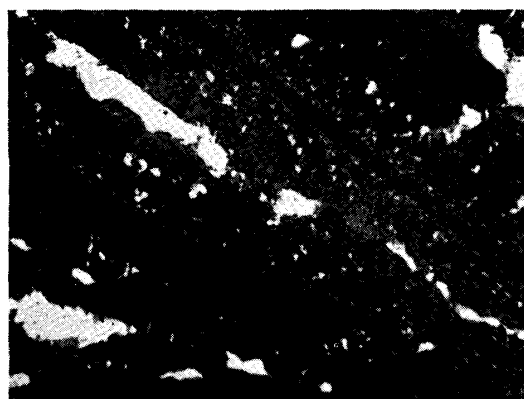
6) 森岡 進, 沢田可信 : 未発表.

## 6. 凝固スラグ中の硫化物粒子の大きさについて

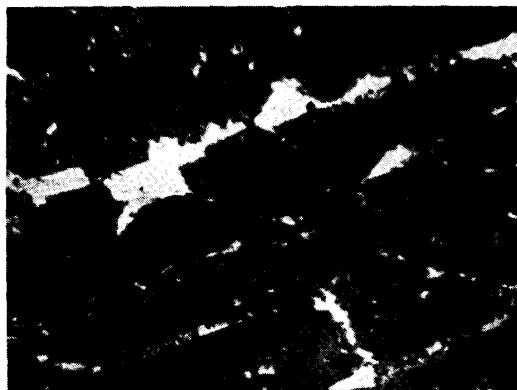
上記のように選鉱や直接浸出に際しては、スラグ中の硫化物ができるだけ大きく発達していることが望ましく、ガラス状で凝固後も溶け込んだ形になつていゝのではとても含銅量を低下できる見込みはない。前述のようにスラグ中の含銅硫化物としては懸垂によるマツト粒子と、溶解硫化物との二形態が考えられ、懸垂マツト粒の方は熔融状態と凝固後とで粒子の大きさはそう変らぬとしても、溶解していた硫化物は冷却条件により析出粒子の大きさが非常に異なるわけで、これを大きく発達させることが肝要になると思われる。そしてこれを左右する重要な因子としてスラグ組成と冷却速度が考えられる。

### 1) スラグ組成の影響

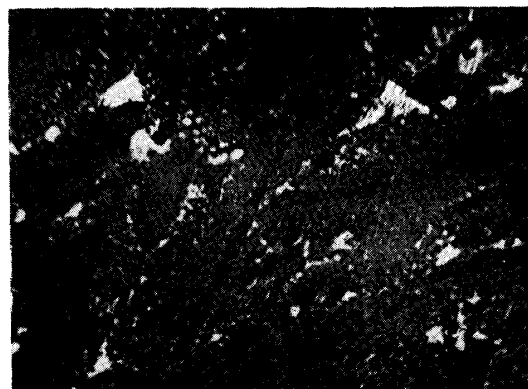
同じ冷却条件を与えても析出硫化物粒の大きさがスラグの組成で複雑に変わることは、従来著者らがマツト-スラグ系の基礎研究の場合にしばしば経験したところである。スラグが酸化鉄-珪酸の単純系でライム、アルミナなどを含まぬときは、凝固スラグの結晶は非常に大きく発達し硫化物も大きく現われる<sup>2)</sup>が、これに10%前後のライム、アルミナが入ると、とくに珪酸の高い場



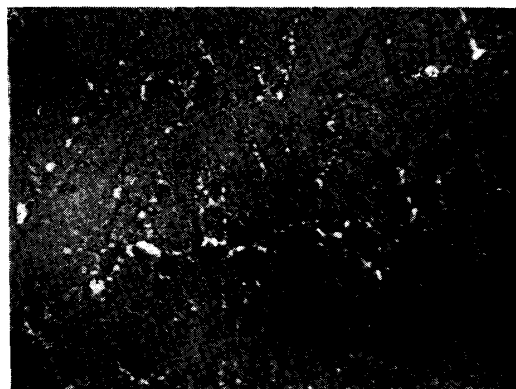
A



B



C



D

写真 1. スラグの検鏡組織におよぼすスラグ中亜鉛含量の影響  
 白い部分が析出硫化物  $\times 240$   
 A 0.41%Zn B 3.48%Zn C 4.84%Zn D 7.89%Zn

合はそれほど急冷しなくても比較的容易にガラス状になり、硫化物の析出は不完全で、出たものも極めて小さい。ライム、アルミナ添加の影響は以前に行なわれたので、今回は酸化亜鉛の量が

硫化物粒子の大きさにおよぼす影響について若干実験を行なった。あらかじめ  $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$  系スラグと  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}-\text{ZnS}$  系マットを熔製しておき、これらを適当に配合して石英ルツボあるいは鉄ルツボにマット 4 g とスラグ 6 g をとり、窒素気流中で  $1,200^\circ\text{C}$  に 30 min 熔解保持し、炉を去つてのち反応管を外側から扇風機で冷却した。いくつかのシリーズの実験を行なったが、その中から石英ルツボを用い、マット中銅品位 26 ~ 28% の下で亜鉛添加量を変えた場合につき、得られたスラグの検鏡写真を写真 1 に示した。それぞれスラグ中 Zn % を記したが、写真中白い部分が析出硫化物である。このほか珪酸量を約 20 % と一定に保ちながら亜鉛量を変えた場合、酸化第二鉄を添加した場合などについても実験を行なったが、大体傾向は同様で、スラグ中亜鉛が 4 % 台ぐらいのところから析出硫化物は急激に細くなる傾向がみられる。

実際の転炉スラグにはライムは非常に少ないが、アルミナはある程度存在するので、スラグ組成の影響としてはアルミナと酸化亜鉛にまず注意すべきであろう。またこのような事実から酸化鉄-珪酸系の単純系に近い転炉スラグにくらべ、ライム、アルミナ、酸化亜鉛などの多い熔鋳炉、反射炉スラグは、凝固スラグ中の硫化物粒子が大きくなり難いことが推定される。

## 2) 冷却条件の影響

析出硫化物の大きさには当然スラグの凝固過程が関係するものと思われるので、現場のスラグについて冷却条件を種々制御して検討を行なった。溶解硫化物を析出させるという意味から徐冷の方が望ましいことは当然期待されるところであるが、その効果の判定には主として前記のアンモニア加圧浸出法を用いた。顕微鏡によつてももちろん析出粒子の大小を見ることは出来るが、これは定性的なもので細かい差異の判定が難しく、また主観も入りがちである。また選鉱法でも当然よいわけであるが、これは小規模の熔解試料では実験し難いこと、著者らの研究室に設備がないことなどの理由から、多分選鉱と同じ傾向を示すであろうという期待の下に、森岡、沢田<sup>6)</sup>により実験条件の定められているアンモニア加圧浸出法を判定法として選んだわけである。

実験に使用したスラグの組成は第 3 表に示す。これを約 100g とり、鉄またはアルミナルツボに入れ、窒素気流中で  $1,200^\circ\text{C}$  に 30min

第 3 表 徐冷実験用原料スラグの組成

スラグ種類	組 成 (%)		
	Cu	Fe	$\text{SiO}_2$
転炉スラグ	4.37	45.62	18.31
転炉水砕スラグ	2.49	47.51	17.50
熔鋳炉スラグ	0.56	26.79	36.44

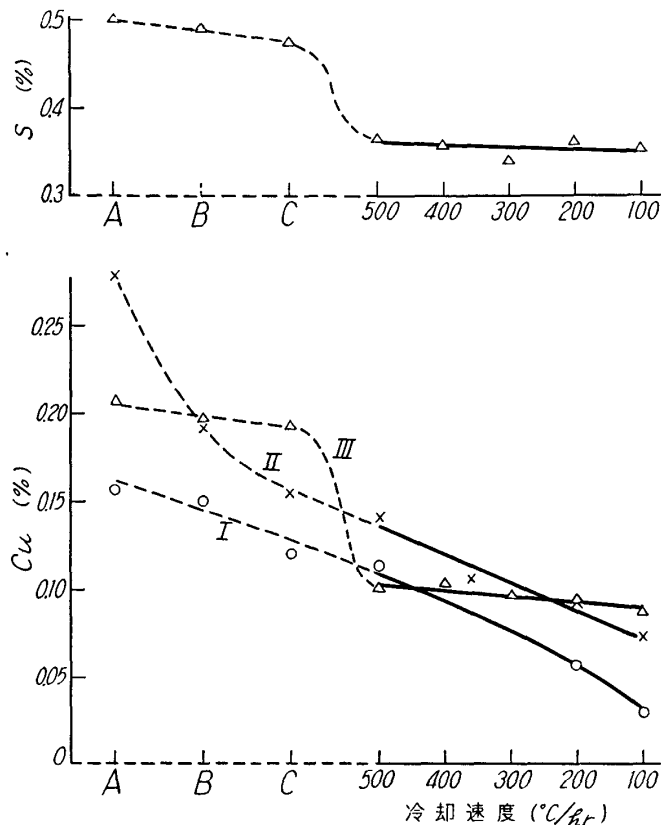
保つたのち、種々の冷却速度で所定の温度まで冷却した。得られたスラグは破碎後一定条件でボールミルにかけ -200mesh としたものを 50g とつて浸出した。オートクレーブ浸出はアンモニア水 50 cc、硫酸 30g を含む液 500cc を用い、 $100^\circ\text{C}$  で酸素圧  $3 \text{ kg/cm}^2$  の下に 2 hr 行なった。浸出後濾過洗浄し残渣について銅量を定めた。

第 5 図には  $1,200^\circ\text{C}$  で 30min 保持後、各冷却速度で  $750^\circ\text{C}$  まで冷却し、以後放冷した場合の浸出残渣スラグ中銅量の変化を示す。図からわかる通り、期待したように徐冷するほど効果はあり、銅を 0.1 % 以下にすることも可能である。前記のように熔鋳炉スラグは雑物が多くガラス状になりやすいもので、一般に析出硫化物も微粒になりがちであるが、その影響が  $500 \sim 100^\circ\text{C/hr}$  の間であまり変化がない。また転炉スラグより原料の銅はずつと低いのに、処理後のスラグに残留する銅は割合に多い。同じ転炉スラグでも鉄ルツボ使用の場合よりアルミナルツボの場合が成績が悪いのは、やはり前記のように溶解アルミナ量が多くなることによる硫化物粒子の微小化が



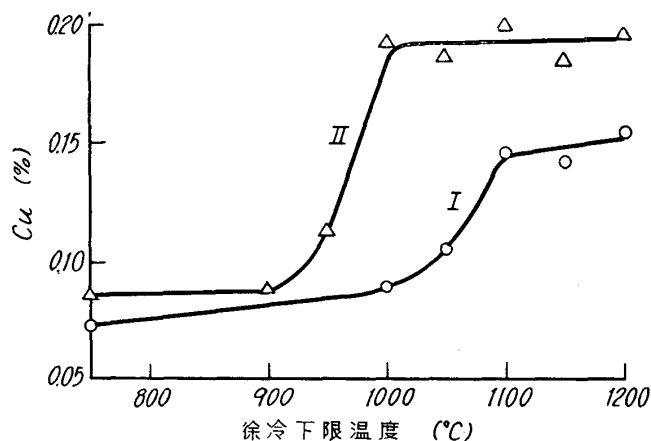
原因であろう。

第5図の場合は徐冷の下限温度は750°Cと一定であつたが、次に徐冷すべき温度区間をはつきりさせるために、1,200°Cに30min保



第5図 脱銅におよぼす冷却速度の影響

- I 転炉スラグ、鉄ルツボ熔解
- II 転炉スラグ、アルミナルツボ熔解
- III 熔鋇炉スラグ、鉄ルツボ熔解
- A 熔融スラグを金型に鋳込んで急冷した場合
- B ルツボを反応管より取出し、そのまま放冷凝固させた場合
- C 炉を抜き去り、反応管内で凝固させた場合



第6図 脱銅に及ぼす徐冷温度区間の影響 (100°C/hr)

- I 転炉スラグ、アルミナルツボ熔解
- II 熔鋇炉スラグ、鉄ルツボ熔解

きりさせるために、1,200°Cに30min保つたのち100°C/hrで徐冷を始め、所定温度まで徐冷したらそこで炉を抜き去り急冷するようにした。その際の徐冷の下限温度を横軸にとり、浸出残渣中のCu量を示すと第6図のようになる。結果はやはり常識的に期待される通り、スラグが融体の間（転炉スラグでは1,100°C、熔鋇炉スラグなら1,000°C位まで）は徐冷しても効果はなく、融点直下の区間を徐冷することが非常に効果的なことが知られる。

次に第7図は水砕転炉スラグを種々の温度に2hrずつ加熱保持したもののについて、浸出試験を行なった結果を示す。水砕したままのスラグは1%近い残留銅量を示しており、熔融状態で溶解していた硫化銅が、急冷により固体状態にそのまま持ち来たされたことを暗示しているといえよう。900°C位の加熱では大して効果がないが、1,000°C以上になると溶存硫化物が析出凝集を始めるとみてよいと思われる。第8図はこの際の時間の影響をみたものである。

以上の実験結果は検鏡によつても定性的に認めることが出来た。おそらく選鋇でも同様の傾向は支持されるものと思われる。したがつて実際にアンモニア浸出や選鋇法を適用する場合には、熔融スラグの凝固に際し融点直下が徐冷されるような方策をとることが極めて望ましく、水砕などは最も不都合な処理方法といえよう。

## 7. 焙焼—浸出法

前記のようにスラグ中の銅は硫酸鋇と異り、水や稀硫酸で直接浸出する

ことは難しいが、焙焼により可溶性形に変えて浸出を行なうことも考えられる。焙焼法としては

硫酸化と塩化がまず考えられ、前者の場合はスラグ中の銅と亜鉛両者の回収を狙ってパイライトなどと共に適当な温度、雰囲気を与えながら焙焼することになる。塩化焙焼はいわゆるラメン法の系統に属し、550°C程度に食塩添加の下で焙焼するが、食塩が安価に入手できればスラグに対しても興味ある方法といえよう。著者らはこれらの方法については全く実験をしていないが、常識的に考えていずれの方法でも脱銅はかなりよく進み、恐らく浸出残渣の銅量は0.2～0.3%程度を期待できると思われる。しかし珪酸塩やフェライトの形で存在する亜鉛は反応が遅く、かなり回収率は劣るものと考えられる。

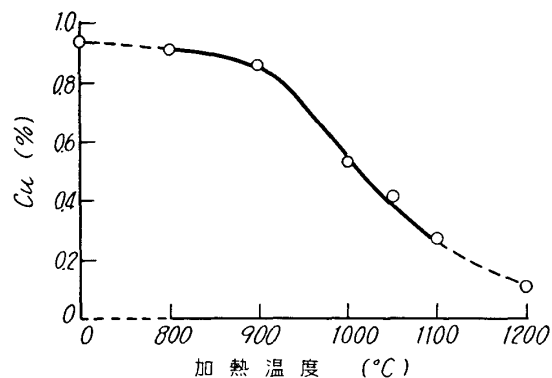
### 8. 塩化揮発法

塩化揮発法も各種非鉄金属の除去に古くから試みられた方法であるが、近年製鉄用脱銅硫酸滓に対する要求が0.05% Cu程度と厳しくなる傾向にあるのに伴ない、非常に重視されてきた。これには塩素ガスを含む空気により流動焙焼しながら揮発を行なう方法もあるが、塩化カルシウムを塩化剤として揮発除去と同時に残部を焼結製鉄原料とする方法が工業化もはかれ、とくに注意をひく。この方法の長所は次の如くである。

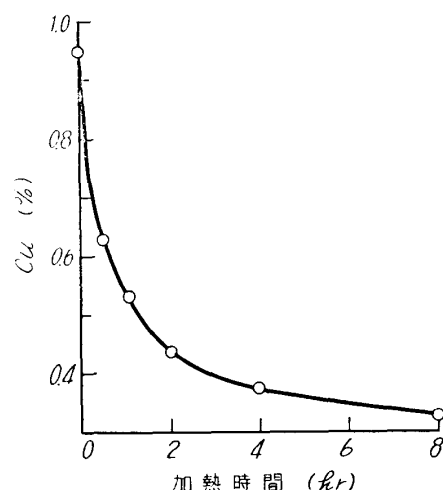
- (1) 銅、鉛、亜鉛、金、銀、カドミウム、ニッケル、コバルトなど多くの有価金属を一括して除去できる。
- (2) 一般に除去率が高い。
- (3) 浸出操作不要。
- (4) 鉄は酸化第二鉄としてほとんど完全に残る。
- (5) 残留酸化鉄はそのまま製鉄用焼結ペレットとなる。
- (6) 塩化剤はライムとなり、製鉄原料として好都合。

転がしスラグについても岡元ら<sup>7)</sup>が若干の実験を行なっている。しかしながらこの塩化揮発法については系統的な研究が全くなく、現場的に重要な因子の影響にも不明確な点が甚だ多い。著者らも各種因子の影響につき種々検討したが、その中から転がしスラグを対象としたものにつき以下簡単に記す。

試料スラグは1.92% Cu, 9.50% Zn, 0.98% Pb, 45.28% Fe, 0.69% S, 0.48% CaO, 20.36% insol という組成で、とくに亜鉛含量が多い。この粉碎試料2～2.5gに塩化剤その他の添加物を加え混合し、1 cmφのペレットとし、アルミナボートに入れ、横型エレマ炉中で一定流量の空気を送り加熱し、揮発、焼結を行なつた。ボートに残留した試料につき化学分析を行ない、除去の状況を知ることができる。多くの因子の影響を調査するため、実験は実験計画法によるわりつけに従い実施した。



第7図 水砕スラグの加熱-浸出試験における加熱温度の影響 (1hr)



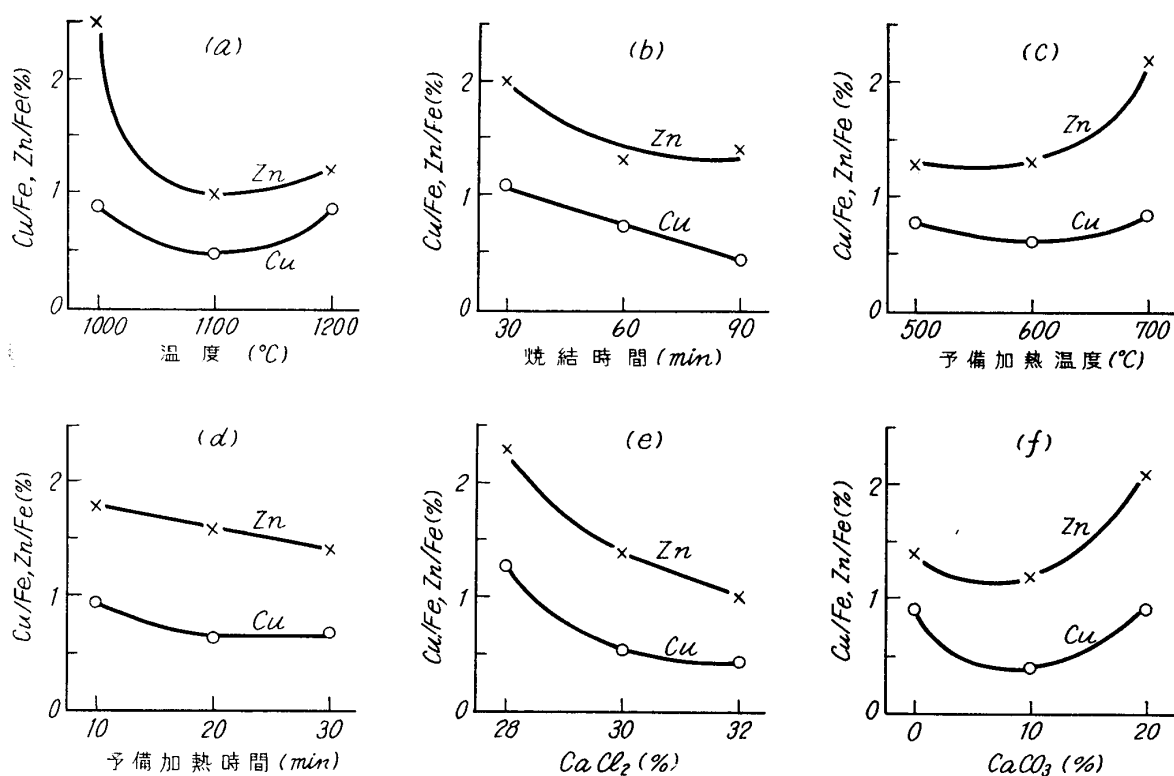
第8図 水砕スラグの加熱-浸出試験における加熱時間の影響 (1,000°C)

7) 岡元敬蔵, 植田安昭, 田中良司: 九州鉱山, 27 (1959), 290.

まず予備実験の結果, 次のような傾向が得られた.

- 試料粒度: 30 mesh 以下のものについて検討したが, 大差なかった.
- ペレット成型圧: はつきりした差はない.
- パイライト添加: 効果なく, むしろ悪い傾向.
- 通気量: 流れていれば量にかかわらぬ. ただし反応管中に閉じ込めたような, 雰囲気の流れが条件は非常に悪い.
- 流通ガス種類: 窒素, 空気, 酸素の3種ではとくに差が認め難い.
- 予備加熱処理: 揮発除去のほとんど認められぬ  $600^{\circ}\text{C}$  程度で一旦予備的に加熱しておき, 次に揮発の進む高温で処理すると, 直接高温で揮発させる場合に比べ, 除去がよく進む傾向である.

以上の結果を参照し, 各種主要因子の影響をみるために, 実験計画法にしたがい27回の実験を行なった. 得た試料につき銅, 鉛, 亜鉛を求めたが, 鉛は非常によく除去され  $0.001\sim 0.01\%$  ぐらいで分析誤差も大きく, 傾向を論ずるには不適當であつた. そこで銅, 亜鉛について得た結果を第9図にまとめて示した. このスラグは銅, 鉛, 亜鉛など揮発除去される量が多く, また添加物



第9図 塩化揮発処理における各種因子の影響

の量も多いので, 産出ペレット中の Cu, Zn % で結果を比較するのは妥当でない. そこで製鉄原料を狙うのであるから, ほとんど揮発せずに完全に残留する鉄を基準とし, Cu/Fe, Zn/Fe の比をパーセントであらわし, 第9図の縦軸にとつた. 未処理の原料スラグについては  $\text{Cu/Fe} = 4.24\%$ ,  $\text{Zn/Fe} = 21.0\%$  である. なお図中の点は実験計画法による各9回の同条件の実験の平均値であるが, 混雑を避けるためバラツキの範囲は記入してない. したがつておのおのの曲線はもちろん最適条件の値を示すものでなく, 傾向を指示しているわけである.

第9-a図にみるように温度の影響はかなりはつきりしており, 除去には  $1,100^{\circ}\text{C}$  が最適である. このほか  $1,050\sim 1,150^{\circ}\text{C}$  の間でも調べたが, その間の影響は小さい. 高温になつて悪いの

は文献にも指摘されているように、焼結や熔融のため揮発物質のペレット内通過が妨げられるためと思われる。焼結時間は比較的短かくても効果はあるものの、第9-b図にみるように、やはり時間が長くなるほど除去は進む。前記のように予備的に600°C前後に加熱処理しておく、あとの揮発の成績がよいが、その予備加熱温度を変えたところ第9-c図にみるように600°C位がよく、700°Cではやや悪くなる。その予備加熱の時間の影響は第9-d図のように長い方が僅かによいようである。第9-e図には塩化カルシウム量の影響を示した。計算量は一定17~18%ぐらいであるが、かなり過剰に要することがわかる。炭酸カルシウムの添加も試みたが、第9-f図のように10%前後がよく、多すぎると逆効果になる。なお10%前後をしらべたところ、5~10%程度のところが最適であつた。

以上の実験結果からこの場合の揮発除去の最適条件をえらび実験を行なつた。条件としてはCaCl<sub>2</sub> 32%, CaCO<sub>3</sub> 10%を添加し、予備加熱処理を600°Cで20min行なつたのち、1,100°Cで90min焼結した。得たペレットの組成や除去率を第4表に示したが、極めてよく除去が進んでいることがわかる。

塩化揮発法はこのように極めて高い脱銅率を得ることができ、製鉄原料とする上に好適な条件

第4表 最適条件で塩化揮発処理を行なつた焼結ペレットの組成

ペレット組成 (%)						不純物除去率 (%)		
Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
41.82	16.76	19.51	0.027	0.16	0.001	99	98	100

を備えてもいるが、難点としてはやや処理費が高くつき、操業条件がデリケートで、脱硫脱砒などにも若干問題がある。上の例のように価格の安い亜鉛を多量に除かねばならぬような場合は必ずしも有利といえないであろうが、条件によつては工業化が十分期待される方法といえよう。

## 9. 総 括

銅転炉スラグを脱銅処理して製鉄原料とすることは、硫酸滓の場合より一層困難な条件にあるが、銅製錬系統の合理化という意味からも解決をはかりたい問題の一つと思われる。スラグ中の銅の大部分は硫化物形態であり、化学的に溶解した硫化物とマット粒の懸垂に基くものことから成るが、この脱銅には極めて多くの方法が考えられる。ここでは著者らの行なつたいくつかの実験を中心とし、各処理法の検討を行なつてみた。

熔融状態のままでの脱銅は、還元剤や熔剤の使用により、0.5~1% Cuにすることは容易であり、0.2~0.3% Cuまでおとすことも可能なようであるが、無理に含銅量を低下させようとすると、操業上、経済上困難が多くなる。スラグからつくる鉄に銅が1%前後入つてもよければもつとも実行しやすい方法である。

凝固スラグを選鉱により脱銅する方法はすでに工業的に実施されており、Cu 0.3%前後になるが、亜鉛は除去できない。アンモニアによる直接浸出ではCu 0.2%前後に脱銅できるが、亜鉛が除去できぬほか、実際面では難点も多い。選鉱や直接浸出の場合、脱銅成績をあげるための冶金的処置としては、凝固スラグ中の硫化物粒子を大きく発達させることが効果的である。硫化物粒子の大きさは主としてスラグ組成と冷却方法とに依存しており、組成としては酸化鉄-珪酸の単純系に近いほど硫化物は大きくなりやすい。ライム、アルミナ、酸化亜鉛などは多くなると

硫化物粒子を細かくし，ついにはガラス状の均一相になつてしまう場合もある．融体からの冷却は遅いほど析出粒子は大きくなるが，とくに融点直下を徐冷することが効果的である．

塩化法も注目をひくが，普通の硫酸化焙焼や塩化焙焼では銅は0.3%以下になるとしても，亜鉛の回収率が悪いと思われる．不純物除去，残渣の製鉄原料への適応性という点から，塩化カルシウム添加による塩化揮発法がかなり有望な手段と考えられ，これについても若干の試験を行なった．転炉スラグを製鉄原料を目標として処理することはかなり難しいことで，以上の諸方法についてみても決定的なものはなく，条件に応じて経済的な方法を選択することになろうと思われる．この種の未利用鉄資源を活用するには，いずれにしても製鉄業の側からの十分な理解と協力を得ることが必須であろう．

終りに当り実験遂行上有益な御助言を戴いた東北大学工学部金属工学科の森岡進教授，沢田可信助教授に厚く謝意を表する．また立見忠圀，田中康浩，金森弘祐の諸君はそれぞれ実験の一部に熱心に助力せられ，斎藤静代，新妻啓子の諸君は試料の分析に尽力された．あわせて厚く御礼申し上げる．また試料その他につき御配慮を賜わった日本鉱業株式会社，同和鉱業株式会社の各位に深く感謝する．なお研究費の一部は文部省試験研究費によつたことを附記し謝意を表する次第である．

(昭和38年6月13日受理)